

1/9/2
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001607735

WPI Acc No: 1976-42142X/197623

Cationic aqueous copolymer dispersions - by copolymerising unsaturated monomers in presence of aqueous solution of nitrogen-containing copolymer

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2454397	A	19760526				197623 B
DE 2454397	C	19830127				198305

Priority Applications (No Type Date): DE 2454397 A 19741116

Abstract (Basic): DE 2454397 A

Cationic aq. copolymer dispersions useful in coatings for paper, leather and textiles are prepd. by emulsion co-polymerising a mixt. of olefinically unsatd. monomers in the presence of a 5-30 wt% aq. soln. or dispersion of a co-polymer of (a) 70-90 wt% styrene and/or a (meth)acrylic ester of a 1-8C alkanol, opt. together with acrylonitrile, and (b) 10-30 wt% monoolefinically unsatd. monomers having tertiary, protonated tertiary or quaternary N atoms, this copolymer having a IT value of 20-60, and the soln./dispersion opt. contg. up to 20 wt% water soluble org. solvent. The monomer mixt. consists of (c) an acrylic ester of a 1-8C alkanol and/or butadiene, (d) styrene, acrylonitrile and/or methyl methacrylate, and (e) 0-10 wt%, based on total monomers, of an alpha, beta-monoolefinically unsatd. 3-5C mono- or dicarboxylic acid, a water soluble salt of these acids, and/or an amide of these acids, this amide being opt. substd. by N-methylol or N-alkoxymethyl gps. on its N atom. The total amt. of monomers (c), (d) and (e) is 1-10 pts. wt. per 1 pt. wt. of the copolymer derived from (a) and (b), and the amts. of (c), (d) and (e) are selected to give a copolymer having a glass transition temp. of -15 to +60 degrees C.

Title Terms: CATION; AQUEOUS; COPOLYMER; DISPERSE; COPOLYMERISE;
UNSATURATED; MONOMER; PRESENCE; AQUEOUS; SOLUTION; NITROGEN; CONTAIN;
COPOLYMER

Derwent Class: A13; A14; A82; F06; G02

International Patent Class (Additional): C08F-002/28; C08F-212/08;

C08F-291/12

File Segment: CPI

⑤

Int. Cl. 2:

C08F 212/08

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 F 2/28

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 54 397 A1

⑪

Offenlegungsschrift **24 54 397**

⑫

Aktenzeichen:

P 24 54 397.3

⑬

Anmeldetag:

16. 11. 74

⑭

Offenlegungstag:

26. 5. 76

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung scherstabiler kationischer wäßriger
Copolymerisat-Dispersionen

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Reichel, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 6901 Eppelheim;
Taubitz, Christof, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 24 54 397 A1

Unser Zeichen: O.Z. 30 973 Wd/UB

6700 Ludwigshafen, 13.11.1974

Verfahren zur Herstellung scherstabiler kationischer wäßriger Copolymerisat-Dispersionen

Aus der DT-AS 1 546.236 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Copolymerisat-Dispersionen bekannt, bei dem man in wäßriger Emulsion

- a) 20 bis 60 Gewichtsprozent Styrol und/oder Acrylnitril,
- b) 20 bis 60 Gewichtsprozent (Meth)acrylsäureester, 2-8 C-Atome enthaltender Alkanole und
- c) 5 bis 50 Gewichtsprozent (Meth)acrylsäureester, die im Alkoholrest eine quartäre Ammoniumgruppe aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent weitere äthylenisch ungesättigte Monomere copolymerisiert. Bei diesem bekannten Verfahren werden die quartäre Ammoniumgruppen aufweisenden (Meth)acrylsäureester ganz oder zum überwiegenden Teil in der wäßrigen Phase vorgelegt und hierzu die anderen Monomeren allmählich unter Copolymerisation zugegeben. Als weitere äthylenisch ungesättigte Monomere
- d) können bei diesem Verfahren z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Butoxymethylacrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpyrrolidon und β -Hydroxyäthylacrylat verwendet werden. Bei dem Verfahren werden kationische oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt und in saurem bis höchstens schwach alkalischem Medium polymerisiert. Die erhaltenen Dispersionen können besonders als Leimungsmittel für Papier verwendet werden. Wenngleich die Dispersionen im allgemeinen eine gute Elektrolythbeständigkeit aufweisen, so läßt doch ihre Scherbeständigkeit im allgemeinen zu wünschen übrig, insbesondere wenn sie weniger als 20 Gewichtsprozent an

den kationischen Monomeren einpolymerisiert enthalten. Produkte mit derartig hohen kationischen Polymerisatanteilen sind jedoch besonders teuer und neigen zu Verfärbungen und Inhomogenitäten.

Aus der GB-PS 1 185 283 ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Polymerisat-Dispersionen bekannt, bei dem äthyl- nisch ungesättigte Carbonsäuren, (Meth)acrylsäurealkylester und Alkylaminoalkylester der (Meth)acrylsäure copolymerisiert werden, wobei die Monomeren im Polymerisationsgefäß, das Emulgator, Polymerisationskatalysator und Wasser enthält, zusammen in emul- gierter Form zugeführt werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Dispersionen besonders bei einem Gehalt an kationi- schen Monomeren von unter 20 % im allgemeinen instabil sind und sich nach kurzer Zeit absetzen, die Dispersionen mit höherem Gehalt an kationischen Monomeren sind nicht ausreichend scher- stabil und neigen besonders zur Vergilbung.

Bei dem Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung P 2 356 296.1 werden Copoly- merisate auf Basis von α -olefinisch ungesättigten Verbindungen und solchen ungesättigten Monomeren zur Oberflächenleimung von Papier verwendet, die tertiäre oder quartäre Stickstoffatome enthalten. Die Copolymerisate werden durch Copolymerisation von - jeweils bezogen auf das Gewicht der Summe der Monomeren -

- (a) 70 - 90 % mindestens eines $C_2 - C_{12}$ α -olefinisch ungesät- tigten Monomeren wie besonders Styrol und
- (b) 30 - 10 % mindestens eines monoolefinisch ungesättigten Monomeren, das tertiäre, protonierte tertiäre oder quater- näre Stickstoffatome enthält, in einem $C_1 - C_5$ Alkanol in Gegenwart radikalbildender Initiatoren hergestellt.
Im Falle, daß das Monomere (b) ein tertiäres Stickstoff- atom enthält, neutralisiert man das Monomere (b) oder das fertige Copolymerisat mit einer $C_1 - C_5$ aliphatischen Car- bonsäure. Die Copolymerisate haben einen K-Wert von 20 - 60 und liegen in den Produkten zu 20 - 80 % ihres Gewichts in

(fest r) dispergierter Form, d.h. als Dispersion und ihrem restlichen Anteil als Lösung vor und gelangen in dieser Form zur Anwendung. Dies wird dadurch erreicht, daß man in Lösung polymerisiert und die Neutralisation, die vor oder nach der Polymerisation vorgenommen wird, mit organischen Säuren der genannten Art durchführt.

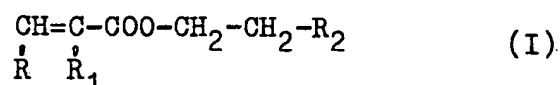
Bei der Herstellung der wasserlöslichen Copolymerisate kann man sich aller Alkanole als Reaktionsmedium bedienen, die 1 bis 5 C-Atome enthalten, vorzugsweise des Methanols, Äthanols, Isopropanols, Isobutanols oder Isopentanol. Technisch von besonderem Interesse sind Isopropanol und Isobutanol. Der Polymerisationsansatz besteht im allgemeinen aus 20 - 50 % Alkanol und 80 - 50 % Monomeren der genannten Art. Die Lösungspolymerisation kann in an sich üblicher Weise durchgeführt werden, wobei radikalbildende Initiatoren, wie Wasserstoffperoxid, Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat sowie übliche Redoxkatalysatoren, sowie gegebenenfalls übliche Regler verwendet werden können. Es empfiehlt sich ein Zulauf der Monomeren, ebenso ist ein Zulauf des Initiators über eine längere Polymerisationszeit empfehlenswert. Die Polymerisationstemperatur wird meist zwischen 70 und 90°C eingestellt.

Als Monomere (a) werden vorzugsweise solche Olefine verwendet, die einen aromatischen Substituenten enthalten, vor allem Styrol.

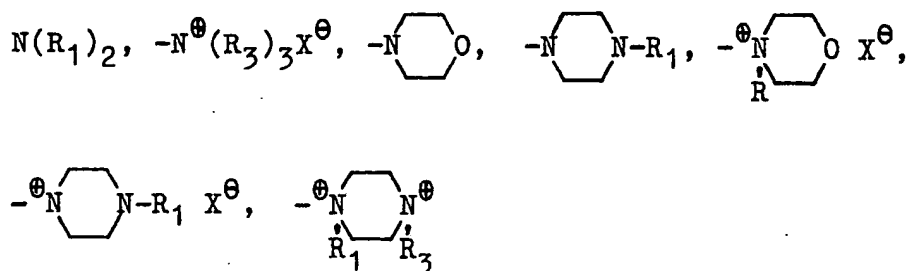
Die Monomeren (a) sind zu 70 bis 90 %, vorzugsweise 80 - 85 %, im Monomergemisch, bezogen auf dessen Gewicht, enthalten.

Als Monomere (b) werden monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, die ein tertiäres, ein tertiäres protoniertes oder ein quaternäres Stickstoffatom enthalten, eingesetzt. In Frage kommen beispielsweise Vinylpyridine, durch tertiäre Stickstoffatome enthaltende Gruppen im Alkoholrest substituierte Acryl- und/oder Methacrylsäureester, N-Vinylimidazol sowie Viniloxazin

und deren Protonisierungs- oder Quaternisierungsprodukte. Von besonderem Interesse als Grundmonomere in nicht salzförmiger bzw. nicht quaternierter Form sind monoolefinisch ungesättigte Carbonsäureester der allgemeinen Formel I



in der R für ein Wasserstoffatom oder eine Carboxylgruppe, R₁ für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe und R₂ für einen Substituenten der allgemeinen Formel



stehen, wobei R₃ die Bedeutung -H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -CH₂-CH₂-OH oder -CH₂-CH(Cl)-CH₂-OH hat und X[⊖] für einen organischen Säurerest aus der Gruppe der C₁ - C₅ Carbonsäuren steht. Die Monomeren (b) sind zu 30 - 10 %, bezogen auf das Gewicht der gesamten Comonomeren, vorzugsweise zu 20 bis 15 % im Copolymerisat einpolymerisiert. Man kann die Neutralisation vor, während oder nach der Polymerisation durchführen, wobei als Carbonsäuren beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, vorzugsweise Ameisensäure oder Essigsäure, in Frage kommen. Will man das Monomere (b) in quaternierter Form einsetzen, so kann als Quaternierungsmittel z.B. Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Äthylenoxid, Methylchlorid oder Methylbromid verwendet werden.

Ein Nachteil dieser älteren Leimungsmittel für Papier ist ihr

verhältnismäßig hoher Anteil an manchmal zu Verfärbungen neigenden Monomeren (b), die zudem verhältnismäßig teuer sind, die relativ hohe Viskosität bei geringem Feststoffgehalt sowie der verhältnismäßig hohe Gehalt der (mit Wasser verdünnten) Zubereitungen an C₁ - C₅-Alkanolen.

Es wurde nun gefunden, daß man kationische, scherstabile wäßrige Copolymerisat-Dispersionen durch Emulsions-Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart kationischer Dispergiermittel mit Vorteil herstellen kann, indem man zu einer wäßrigen 5 bis 30 %igen Lösung bzw. Dispersion eines Copolymerisats eines K-Wertes von 20 bis 60 aus

- (2)
- (a) 70 bis 90 % seines Gewichts an Styrol und/oder einem (Meth)acrylsäureester eines 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Alkanols und gegebenenfalls zusätzlich Acrylnitril und
 - (b) 10 bis 30 % seines Gewichts an monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit tertiären, protonierten tertiären oder quaternären Stickstoffatomen,

die 0 bis 20 % ihres Gewichts eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels und einen radikalbildenden Polymerisationsinitiator enthält, unter Polymerisation gleichzeitig

- (1)
- (c) Acrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Butadien,
 - (d) Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylsäuremethylester und
 - (e) 0 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Menge der Monomeren (c), (d) und (e), an α,β -monoolefinisch ungesättigten, 3 bis 5 C-Atomen enthaltenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren wasserlöslichen Salzen und/oder deren gegebenenfalls durch N-Methylol- oder N-Alkoxyethylgruppen an den Stickstoffatomen substituierten Amiden zugeführt,

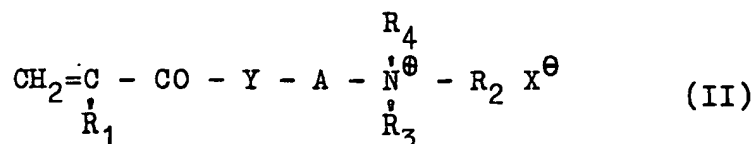
wobei die Gesamtmenge der Monomeren (c), (d) und (e), je Ge-

2454397

wichtsteil an Copolymerisat aus den Monomeren (a) und (b), 1 bis 10 Gewichtsteile beträgt und die Mengen an den Monomeren (c), (d) und (e) so gewählt werden, daß ein Copolymerisat einer Glasktemperatur von -15 bis $+60^{\circ}\text{C}$ erhalten wird.

Bei dem neuen Verfahren der Emulsionspolymerisation dient die wäßrige Lösung bzw. Dispersion des Copolymerisats aus dem Monomeren (a) und (b) als kationisches Dispergiermittel, auf das die Monomeren (c), (d) und gegebenenfalls (e) aufpolymerisiert werden. Als Monomere (a) kommen für die Herstellung dieses Copolymerisats außer bzw. zusätzlich zu den als Monomeren (a) vorgezogenen Styrol (Meth)acrylsäureester 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthaltender geradkettiger und/oder verzweigter Alkanole wie besonders Äthylacrylat, n-Butylacrylat und Methylmethacrylat sowie ferner 2-Äthylhexylacrylat in Frage. Zusätzlich zu Styrol und/oder einem (Meth)acrylsäureester der genannten Art kann auch Acrylnitril verwendet werden, dessen Menge, bezogen auf die Menge an Styrol und/oder den (Meth)acrylsäureestern im allgemeinen bis zu 50, vorzugsweise von 0 bis 10 Gew. % beträgt.

Als Monomere (b) kommen für die Herstellung des kationischen Dispergiermittel-Polymerisats die in der älteren Patentanmeldung P 2 356 296.1 sowie oben angegebenen monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit tertiären, protoniert tertiären oder quartären Stickstoffatomen in Frage. Von besonderem Interesse als Monomere (b) sind (Meth)acrylsäurederivate der allgemeinen Formel II



in der R_1 für H und CH_3 , R_2 für H oder eine Alkylgruppe mit insbesondere 1 bis 4 C-Atomen, R_3 und R_4 für Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Y für $-\text{O}-$ oder $-\text{NH}-$, A für eine vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atome enthaltende

Alkylengruppe, meist eine $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Gruppe oder auch $-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ Gruppe und X^\ominus für einen beliebigen Säurerest, insbesondere für Cl^\ominus , SO_4^{2-} , HSO_4^\ominus , HCOO^\ominus oder $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ stehen. Die Angaben über K-Werte dieser Copolymerisate beziehen sich auf die Bestimmung in 1 %iger Ameisensäurer Dimethylformamid-Lösung (DMF zu $\text{HCOOH} = 20 : 1$) nach den Angaben von H. Fikentscher, Cellulose Chemie, Band 13 (1932), Seiten 58 ff, und die K-Werte dieser Copolymerisate sollen vorzugsweise 35 bis 45 betragen. Die Herstellung der Copolymerisate aus den Monomeren (a) und (b), die nicht Gegenstand dieser Anmeldung ist, kann in üblicher Weise erfolgen. Sie erfolgt mit Vorteil durch Lösungspolymerisation in mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, insbesondere 1 bis 5 C-Atomen enthaltenden Alkanolen, vorzugsweise Isopropanol oder Isobutanol und Aceton. Für das neue Verfahren werden diese Copolymerisate in Form ihrer 5 bis 30 %igen Lösungen bzw. Dispersionen eingesetzt, d.h. Lösungscopolymerisate aus den Monomeren (a) und (b) der genannten Art ergeben keine klaren 5 bis 30 %igen Lösungen, sondern ein Teil der Copolymerisate ist in Wasser gelöst, ein anderer Teil in Wasser dispergiert. Dabei beträgt der in Wasser dispergierte Anteil im allgemeinen 20 bis 80 Gew. %, der in Wasser gelöste Anteil dementsprechend 80 bis 20 Gew. %.

Bei dem neuen Polymerisationsverfahren beträgt die Konzentration der Copolymerisate aus den Monomeren (a) und (b) in Wasser vorzugsweise 10 bis 26 Gew. %, bezogen auf die Lösung und die Lösungen können 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, mit Wasser verdünnbare Lösungsmittel, wie 1 bis 5 C-Atome enthaltende Alkanole, z.B. Methanol, Isopropanol oder Isobutanol sowie Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran und/oder N-Methylpyrrolidon enthalten.

Die Polymerisation der Monomeren (c) bis (e) wird durch radikalbildende Polymerisationsinitiatoren, z.B. durch Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat oder durch Redoxkatalysatoren, z.B. Gemischen aus Wasserstoffperoxid oder einem

Persulfat der genannten Art mit einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Natriumhydrogensulfit oder Fe- oder Cu-Ionen katalysiert, wobei diese Polymerisationsinitiatoren in an sich üblichen Mengen, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 3, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew. %, bezogen auf die Menge an Monomeren (c) bis (e) eingesetzt werden können. Außerdem können die Lösungen der Copolymerisate aus den Monomeren (a) und (b) noch in Mengen von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 2 Gew. %, bezogen auf die gesamte Lösung, an üblichen nichtionischen und/oder kationischen oder amphoteren Emulgatoren enthalten. Geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind z.B. alkoxylierte Alkylphenole mit 8 bis 12 C-Atomen enthaltenden Alkylgruppen, die vorzugsweise 10 bis 30 Mol Äthylenoxid angelagert enthalten; geeignete kationische Emulgatoren sind z.B. Trimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid und Dimethyl-benzyl-stearyl-ammoniumchlorid, als amphotere Emulgatoren kommen z.B. Fettsäureamidoalkylbetaine in Frage.

Als Monomere (c) sind für das neue Verfahren Acrylsäureester 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atome enthaltender Alkanole wie besonders n-Butylacrylat sowie ferner 2-Äthylhexylacrylat von besonderem Interesse; in Frage kommt zudem Butadien, gegebenenfalls im Gemisch mit derartigen Acrylsäureestern. Als Monomere (d) kommt vor allem Styrol, ferner Methacrylsäuremethylester und gegebenenfalls im Gemisch mit Styrol und/oder Methacrylsäuremethylester Acrylnitril in Frage. Als Monomere (e), die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (c), (d) und (e) eingesetzt werden, kommen vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylsäureamid, N-Methylolmethacrylsäureamid, N-Methoxymethylacrylamid, N-n-Butoxymethylmethacrylamid, und Itaconsäure, ferner Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäuremonoäthylester, Fumarsäurediamid und Itaconsäurediamid in Frage. Die Menge der Monomeren (c), (d) und (e) wird so gewählt, daß ein Copolymerisat erhalten wird, dessen Glastemperatur von -15 bis $+60^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -10 bis $+35^{\circ}\text{C}$, beträgt. Die

2454397

Monomeren (c) bis (e) werden der das Dispergiermittel-Copolymerisat aus den Monomeren (a) und (b) enthaltenden Vorlage gleichzeitig zugeführt, beispielsweise als Gemisch dieser Monomeren oder für sich aus getrennten Gefäßen oder als Emulsion in Wasser, wobei diese Emulsion vorzugsweise nichtionische und/oder kationische Emulgatoren in den üblichen Mengen enthält. Der Polymerisationskatalysator wird dabei wie bei Emulsionspolymerisationen üblich, zugefahren, d.h. beim Anfahren ein Teil in der wäßrigen Vorlage vorgelegt und der Rest während der Polymerisation nach und nach zugegeben.

Bei dem neuen Verfahren zur Emulsionspolymerisation erhält man kationische wäßrige Copolymerisat-Dispersionen von besonders hoher Scherstabilität, die beim Leimen von Papier auf der Leimpresse wesentlich scherstabiler sind als Copolymerisat-Dispersionen vergleichbarer Zusammensetzung, die in herkömmlicher Weise hergestellt sind. Da die Dispersionen nur untergeordnete Mengen an Monomeren (b) enthalten, neigen sie praktisch nicht zu Verfärbungen. Sie bilden auf der Leimpresse keine Walzenbeläge und eignen sich daher mit besonderem Vorteil zum Oberflächenleimen von Papier. Außerdem eignen sie sich zum Leimen von Papier sowie zum Beschichten von Leder, Papier und textilen Flächengebilden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

(a) Herstellung des kationischen Dispergiermittel-Copolymerisats:

In 85 Teile Isopropanol läßt man bei 85°C innerhalb von 7 Stunden 220 Teile Styrol, 47,5 Teile N,N-Diäthylaminoäthylacrylat und 15 Teile einer 50 %igen Lösung von t-Butylperpivalat in Isopropanol unter Siedekühlung zulaufen. Nach Abschluß der Polymerisation setzt man 20 Teile 100 %ige Amisensäure zu und verdünnt mit 1 070 Teilen Wasser. Man

2454397

erhält ein Copolymerisat, dessen K-Wert (gemessen bei 20°C) 47 beträgt. Es ist in dem erhaltenen Gemisch zu 48 % gelöst, zu 52 % dispergiert.

- (b) Zu 659 Teilen der nach (a), oben, hergestellten Lösung bzw. Dispersion gibt man 193 Teile Wasser und 15 Teile Trimethylstearyl-ammoniumchlorid. Man heizt auf 85°C auf und gibt 3 Teile 50 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und anschließend innerhalb von 3 Stunden ein Gemisch von 95 Teilen n-Butylacrylat und 144 Teilen Acrylnitril sowie gleichzeitig weitere 12 Teile 50 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid zu. Nach Beendigung des Monomerenzulaufs polymerisiert man noch 2 Stunden aus und erhält nach dem Abkühlen eine feinteilige Dispersion, die außerordentlich scherstabil ist.

- (c) Leimung von Papier

Ein Prüfpapier aus 100 % gebleichter Sulfitcellulose, das 12 % Asche aufweist und mit 4 % Alaun geleimt ist (23° SR, 80 g/m²) wird in einer Laborleimpresse mit einer auf 0,6 % Feststoffgehalt mit Wasser verdünnten, nach (b) hergestellten Dispersion, die zusätzlich 6 %, bezogen auf die Präparationslösung, einer in üblicher Weise oxidativ abgebauten Kartoffelstärke enthält, geleimt. Die Aufnahme an Leimungsmittel beträgt 80 %, bezogen auf trockenes Papier. Der Leimungsgrad wird nach dem Klimatisieren bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit nach dem Cobb-Test (DIN 53/32-1 Minute) und nach der Tintenschwimmprobe (Prüftinte nach DIN 53 126) bestimmt. Man erhält dabei einen Cobb-Wert von 18,0 g/m² und eine Tintenschwimmzeit bis 50 % Durchschlag von 25 Minuten (Cobb-Wert des ungeleimten Papiers 135 g/m²; Tintenschwimmzeit: sofortiger Durchschlag).

Ein ähnliches Ergebnis wird erhalten, wenn man ein holzfreies Offset-Druckpapier (14 % Asche, 1 % Alaun, 25° SR, 70 g/m²) leimt.

Beispiel 2

- (a) Herstellung des kationischen Dispergiermittel-Copolymerisats:

In 145 Teile Aceton läßt man bei 60°C innerhalb von 8 Stunden 190 Teile Styrol, 10 Teile n-Butylacrylat, 60 Teile N,N-Dimethylaminoäthylmethacrylat, 30 Teile Ameisensäure und 20 Teile einer 50 %igen Lösung t-Butylperpivalat in Aceton unter Siedekühlung zulaufen. Nach Abschluß der Polymerisation verdünnt man mit 1 000 Teilen Wasser. Man erhält ein Copolymerisat, dessen K-Wert (gemessen bei 20°C) 55 beträgt. Es ist in dem erhaltenen Gemisch zu 45 % dispergiert, zu 55 % gelöst.

- (b) Zu 440 Teilen der nach (a), oben, hergestellten Lösung bzw. Dispersion gibt man 370 Teile Wasser. Man heizt auf 85°C auf und gibt 5 Teile 50 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und anschließend innerhalb von 4 Stunden ein Gemisch von 125 Teilen 2-Äthylhexylacrylat und 154 Teilen Styrol sowie gleichzeitig weitere 15 Teile 50 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung zu. Nach Beendigung des Monomerenzulaufs polymerisiert man noch 2 Stunden und erhält nach dem Abkühlen eine feinteilige, außerordentlich scherstabile Dispersion.

Beispiel 3

Zu 540 Teilen einer nach Beispiel 2 (a) hergestellten Lösung bzw. Dispersion läßt man bei 65°C innerhalb von 3 Stunden ein Gemisch aus 275 Teilen Wasser, 120 Teilen n-Butylacrylat, 140 Teilen Styrol und 15 Teilen Trimethyl-stearyl-ammoniumchlorid sowie gleichzeitig 20 Teile 50 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung zulaufen. Nach Beendigung der Zuläufe polymerisiert man 2 Stunden nach und erhält nach dem Abkühlen eine feinteilige außerordentlich scherstabile Dispersion.

Beispiel 4

640 Teile einer nach Beispiel 2 (a) hergestellten Lösung bzw. Dispersion werden mit 260 Teilen Wasser und 15 Teilen Trimethylstearyl-ammoniumchlorid versetzt und auf 85°C aufgeheizt. Über einen Kühler und unter Dämpfen wird das Aceton abdestilliert, eine der abdestillierten Menge entsprechende Wassermenge wird zugefügt. Man läßt bei 85°C innerhalb von 2 Stunden ein Gemisch aus 110 Teilen n-Butylacrylat und 130 Teilen Acrylnitril sowie gleichzeitig weitere 12 Teile 50 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung zulaufen. Man polymerisiert nach und erhält eine außerordentlich stabile Dispersion.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung kationischer wäßriger Copolymerisat-Dispersionen durch Emulsions-Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart kationischer Dispergiermittel, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen 5 bis 30 %igen Lösung bzw. Dispersion eines Copolymerisates eines K-Wertes von 20 bis 60 aus

(a) 70 bis 90 % seines Gewichtes an Styrol und/oder einem (Meth)acrylsäureester eines 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Alkanols und gegebenenfalls zusätzlich Acrylnitril und

(b) 10 bis 30 % seines Gewichtes an monoolefinisch ungesättigten Monomeren mit tertiären, protonierten tertiären oder quaternären Stickstoffatomen,

die 0 bis 20 % ihres Gewichtes eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels enthält, unter Polymerisation gleichzeitig

(c) Acrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Butadien,

(d) Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylsäuremethylester und

(e) 0 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (c), (d) und (e), an α,β -monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren wasserlöslichen Salzen und/oder deren gegebenenfalls durch N-Methylol- oder N-Alkoxymethyl-Gruppen an den Stickstoffatomen substituierten Amiden zuführt,

wobei die Gesamtmenge der Monomeren (c), (d) und (e) je Gewichtsteil an Copolymerisat aus den Monomeren (a) und (b) 1 bis 10 Gewichtsteile beträgt und die Mengen an den Monomeren (c), (d) und (e) so gewählt werden, daß ein Copolymerisat ein r Glaskritische Temperatur von -15 bis $+60^{\circ}\text{C}$ erhalten wird.

2. Verwendung von kationischen wäßrigen Copolymerisat-Dispersionen, die nach Anspruch 1 hergestellt sind, als Überzugsmittel für Papier, Leder oder textilen Flächengebilden.
3. Verwendung von wäßrigen kationischen Copolymerisat-Dispersionen, die nach Anspruch 1 hergestellt sind, zum Leimen von Papier.

BASF Aktiengesellschaft *wd*